

28 JUN 2004

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 07 MAR 2003	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:**

101 64 016.1

**Anmeldetag:**

28. Dezember 2001

**Anmelder/Inhaber:**

Osram Opto Semiconductors GmbH,  
Regensburg/DE

Erstanmelder: Osram Opto Semiconductors  
GmbH & Co oHG, Regensburg/DE

**Bezeichnung:**

Organische Leuchtdiode (OLED) und Verfahren  
zu ihrer Herstellung

**IPC:**

H 01 L 51/20

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. Februar 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

*Waasmaier*

Waasmaier

## Beschreibung

Organische Leuchtdiode (OLED) und Verfahren zu ihrer Herstellung

5

Die Erfindung betrifft eine organische Leuchtdiode (kurz OLED für Organic Light Emitting Diode) mit zumindest einer Polymer-schicht gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruches 1.

- 10 Organische Leuchtdioden zeigen eine Reihe von Vorteilen, die sie für den Einsatz in der Optoelektronik attraktiv machen. Dazu zählen die Verfügbarkeit vieler Emissionsfarben, geringe Einsatzspannungen, schnelle Schaltbarkeit, geringe Dicke und die Möglichkeit der Verwendung biegsamer Substrate. Typische  
15 Anwendungsgebiete von OLEDs sind pixelierte Anzeigeeinstrumente und großflächige Elemente für Beleuchtungszwecke.

- Ein wichtiges Entwicklungsziel für OLEDs ist die Steigerung der Lichtausbeute und damit verbunden eine Verringerung der Lei-  
20 stungsaufnahme. Dies ist besonders für mobile Anwendungen von Bedeutung, bei denen nur beschränkte Energieressourcen zur Verfügung stehen.

- Der Großteil der bisherigen Entwicklungen zur Maximierung der Lichtausbeute beschäftigte sich mit der Steigerung der internen Quanteneffizienz. Diese ist definiert als das Verhältnis zwi-  
schen den in der Diode generierten Photonen zu den injizierten Elektronen. Neue Materialien mit verbesserten Lumineszenzeigen-  
schaften, optimierte Schichtfolgen oder besser angepasste Elek-  
30 trodenmaterialien trugen in den letzten Jahren zur Erhöhung der internen Quanteneffizienz bei.

- Ein anderer Ansatz zur Steigerung der Lichtausbeute besteht in der Verbesserung der Extraktionseffizienz. Unter Extraktionsef-  
35 fizienz versteht man die Wahrscheinlichkeit, mit der ein in der Emissionszone erzeugtes Photon aus der Diode ausgekoppelt und somit nachgewiesen werden kann. Auskoppelverluste entstehen

durch Absorption oder durch Wellenleitung in einer der Schichten. Wellenleitung ist durch Totalreflexion an der Grenzfläche zweier Schichten mit unterschiedlichen Brechungsindices bedingt. Bei ebenen Grenzflächen ändert sich der Winkel zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl bis auf das Vorzeichen nicht. Entsprechend bleibt ein einmal totalreflektiertes Photon in der entsprechenden Schicht eingeschlossen und kann nicht extrahiert werden.

10 Die Darstellung von Fig. 1 veranschaulicht den Prozeß der Wellenleitung in den Schichten einer organischen Leuchtdiode:

Auf einem Substrat 3 befindet sich eine transparente Elektrode 2 (in der Regel Indium-Zinn-Oxid, kurz ITO). Darauf ist mindestens eine organische Schicht 1 abgeschieden, auf die eine Elektrode 5 (z.B. eine Kathode) folgt. In der organischen Schicht 1 werden von Emitttern 6 Photonen erzeugt. Nur Photonen, die nicht durch Wellenleitung in einer der Schichten 1 - 3 und 5 bleiben, werden extrahiert. Die Linie IV zeigt beispielhaft den Weg eines extrahierten Photons.

Je nach Schichtdicke und Brechungsindex der einzelnen Schichten können Wellenleiteffekte, in Fig. 1 angedeutet durch die Linien I, II und III, in der organischen Schicht, in der transparenten Elektrode bzw. im Substrat auftreten. Da die Schichtdicken der Organikschichten und der transparenten Elektrode im Bereich der Lichtwellenlänge oder darunter liegen, bilden sich in diesen Schichten diskrete optische Moden I, II aus, während im Substrat ein Modenkontinuum III vorliegt und hier die klassische Strahlenoptik angewandt werden kann. Man unterscheidet daher Schichtmoden und Substratmoden.

Gelingt es, die Ausbildung von Schichtmoden zu stören und damit die unerwünschte Wellenleitung zu minimieren, erhöht sich die Extraktionseffizienz und damit auch die Lichtausbeute.

Die ausgebildeten optischen Moden in einer dünnen, ebenen Schicht sind neben der Wellenlänge im wesentlichen von der Schichtdicke und dem Brechungsindex der Schicht abhängig.

- 5 Eine Änderung des Brechungsindex und damit die Störung der Wellenleiteffekte kann durch Inhomogenitäten innerhalb der organischen Schicht erreicht werden, wenn die Inhomogenitäten einen anderen Brechungsindex als die Schichtmatrix besitzen.
- 10 Bisher wurden die im folgenden kurz umrissenen Ansätze a) bis c) zur Unterdrückung von Wellenleiteffekten vorgeschlagen, wobei a) und b) auf eine Änderung des Brechungsindex abzielen und c) eine Änderung der Schichtdicke ausnutzt:
- 15 a) Dispersion von Nanopartikeln in eine der organischen Schichten der OLED (S.A. Carter et al., Enhanced luminance in polymer composite light emitting devices. Appl. Phys. Lett. 71(9), p. 1145, 1997)
- Hierbei werden 30 bis 80 nm große Partikel aus  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  oder
- 20  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in das polymere Emittermaterial MEH-PPV eingebettet.

Diese Methode ist mit folgenden Schwierigkeiten verbunden:

Es ist technisch sehr schwierig, Nanopartikel gleichmäßig in einem Lösungsmittel zu dispergieren, in dem bereits Polymere dispergiert oder gelöst sind. Die Folge schlecht dispergierter Nanopartikel ist eine inhomogene Emission der LED-Schicht, die diese Nanopartikel enthält, weshalb auf eine solche Weise gefertigte Dioden für den Einsatz in Anzeigeinstrumenten nicht geeignet sind.

- 30 Die vorgeschlagenen oxidischen Nanopartikel können zu einer Degradation der aktiven Schicht durch Oxidation führen. Entsprechend wurde bei den Dioden mit Nanopartikeln eine deutlich kürzere Lebensdauer als bei den Referenzdioden beobachtet.
- 35 b) Dicht gepackte  $\text{SiO}_2$ -Mikrokugeln (T. Yamasaki, K. Sumioka, T. Tsutsui: Organic light-emitting device with an ordered mono-

layer of silica microspheres as a scattering medium, Appl. Phys. Lett. 76 (10), p. 1243, 2000).

Hierbei werden Einzellagen aus dicht gepackten  $\text{SiO}_2$ -Kugeln mit 550 nm Durchmesser als Streuzentren verwendet. Dabei werden die Kugeln auf dem Substrat neben den ITO-Anodenbahnen aufgebracht. Hiermit lässt sich Wellenleitung in den Organikschichten und im Glas unterdrücken. Eine Erhöhung der Auskoppelleffizienz wurde beobachtet.

- 10 Diese Methode ist mit folgenden Schwierigkeiten verbunden:  
Das Aufbringen dicht gepackter Kugelflächen ist nur unter sehr großem Aufwand realisierbar. Ein großflächiges Aufbringen solcher Flächen von mehreren Quadratzentimetern wurde zudem bisher noch nicht realisiert. Die Streuzentren befinden sich außerhalb  
15 des aktiven Diodenvolumens. Entsprechend kann nur ein kleiner Teil der Substratoberfläche zur Lichterzeugung ausgenutzt werden. Des weiteren ergibt sich eine inhomogene Leuchtdichte.

- Durch die periodische Struktur der dichten Kugelpackung ist die  
20 Streueffizienz stark wellenlängenselektiv. Entsprechend kommt es zu einem in der Regel unerwünschten lateralen Farbverlauf.

c) Korrugierte (wellenförmige) Organik-Schichten (J.M. Lupton et al., Bragg scattering from periodically microstructured light emitting diodes, Appl. Phys. Lett. 77(21), p. 3340, 2000).

- Hierbei wird eine polymere LED auf einer eindimensional-periodischen Struktur mit einer Periode von 388 nm und Tiefen von 10 - 100 nm aufgebracht. Die Struktur wirkt als Bragg-Reflektor  
30 und führt wiederum zu einer Streuung von optischen Moden im Emittiermaterial.

- Diese Methode ist mit folgenden Schwierigkeiten verbunden:  
Die Periodizität der Struktur führt zu einer starken Winkeldispersion. Als Anode wurde eine 15 nm dünne Goldschicht benutzt,  
35 die trotz der geringen Schichtdicke bereits eine starke Absorption aufweist. Eine Übertragung der Korrugation auf das sonst

als Standardanode gebräuchliche, transparente ITO ist aufgrund der größeren ITO-Schichtdicken und hohen Prozeßtemperaturen schwer realisierbar.

- 5 Desweiteren gibt es diverse Ansätze zur besseren Auskopplung der Substratmoden. Da sich mit diesen Verfahren aber nicht die Ausbildung von optischen Moden in dünnen Schichten unterbinden läßt, kommen sie für die Verhinderung des Wellenleiteffekts nicht in Frage.

10

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden. Insbesondere soll eine organische aktive OLED-Schicht und ein Verfahren zu deren Herstellung geschaffen werden, in der durch besondere Vorkehrungen der Wellenleiteffekt minimiert ist, ohne daß durch den Einsatz anorganischer Materialien die Lebensdauer der Schicht stark verkürzt ist oder durch periodische Strukturen eine starke Wellenlängenselektivität der Extraktion auftritt.

15

- 20 Diese Aufgabe wird durch eine OLED mit den Merkmalen des Anspruches 1 bzw. durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruches 9 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der OLED bzw. des Verfahrens sind in den Unteransprüchen 2 - 8 bzw. 10 - 16 angegeben.

Erfindungsgemäß werden in zumindest einer organischen Schicht der OLED Inhomogenitäten eingebracht, die selbst eine organische Zusammensetzung aufweisen. Die organischen Inhomogenitäten besitzen einen anderen Brechungsindex als eine Schichtmatrix und stören folglich die Wellenleiteffekte.

30

- Die Fig. 2a) zeigt schematisch anhand der mit Pfeilen versehenen Linie 4a den Weg eines Photons, das von einem Emitter 6 ausgesandt und aus einer organischen Schicht 1 extrahiert wird, wenn es nach Durchlaufen von Teilbereichen 1B mit einem ersten Brechungsindex innerhalb eines Schichtmatrix-Materials 1A mit einem vom ersten verschiedenen zweiten Brechungsindex in einem

35

steileren Winkel als dem Grenzwinkel der Totalreflexion auf eine transparente Nachbarschicht 2 trifft, die beispielsweise eine ITO-Anode ist. Schicht 5 ist beispielsweise eine Kathode.

5 Zum Vergleich ist in Fig. 2b) anhand der mit Pfeilen versehenen Linie 4b der Weg eines Photons schematisch gezeigt, das in einer vollständig aus einem einzigen Material bestehenden homogenen organischen Schicht erzeugt wird.

10 Zwischen einer Kathode 5 und einer transparenten Anode 2 bleibt ein Photon in der Schicht durch den Wellenleiteffekt gefangen, wenn der Auftreffwinkel den Grenzwinkel der Totalreflexion nicht überschreitet. Es entstehen Schichtmoden.

15 Zur Herstellung einer organischen Schicht mit Teilbereichen mit unterschiedlichen Brechungsindices wird eine Mischung von Kunststoffen verwendet, deren Eigenschaften die Nutzung als aktive OLED-Schicht oder auch als passive Zwischenschicht zuläßt, oder eine Mischung ihrer Ausgangsstoffe. Entmischungsprozesse während oder nach der Schichtausbildung werden gezielt ausge-  
20 nutzt, um eine Schicht zu erhalten, die zwei oder mehr Phasen enthält. Dabei bestehen die Phasen mit unterschiedlichem Brechungsindex in einer besonders bevorzugten Variante aus verschiedenen Kunststoffen.

30 Damit die Brechungsindexinhomogenitäten zur Extraktion der Photonen aus der transparenten Schicht besonders effektiv beitragen, ist es vorteilhaft, daß sich durch die Entmischung in der Schicht eine kompositartige Struktur ausbildet. Unter kompositartiger Struktur wird hier vor allem die Struktur eines partikelgefüllten Kunststoffs verstanden, sowie die Struktur eines Komposits mit zwei dreidimensional interpenetrierenden Einzelkomponenten, wie sie beispielsweise auch entsteht, wenn man einen offenporigen Kunststoffkörper mit einem zweiten Kunststoff ausgießt.

35 Um eine zumindest zweiphasige Schicht zu erhalten, werden zumindest zwei Polymere gelöst oder dispergiert, die sich beim

Entfernen des Lösungs- bzw. Dispersionsmittels entmischen oder die sich bereits vor dem Trocknen der Schicht durch Entmischen der Lösungs- bzw. Dispersionsmittel trennen.

- 5 Statt mit bereits polymerisierten Substanzen zu arbeiten, ist es denkbar, monomer oder oligomer vorliegende Ausgangsstoffe der Polymere zur Beschichtung einzusetzen, wobei die Entmischung der zumindest zwei Phasen vor, während oder nach der Polymerisation eintreten kann.

10

In einer anderen bevorzugten Variante besteht die Schicht chemisch aus einem einzigen polymeren Material, das in Inselbereichen gegenüber der Matrix Unterschiede in Materialeigenschaften wie Kristallinität, Verzweigungsgrad, Vernetzungsgrad, Dichte und Co-Polymerisation und somit Unterschiede im Brechungsindex aufweist.

15

Als Kunststoffe können unterschiedliche Ladungssträger-Transportmaterialien, Emittermaterialien und beliebige Mischungen daraus eingesetzt werden. Möglich ist auch die Verwendung weiterer, elektrisch inaktiver Kunststoffe oder ihrer Vorstufen.

20

Durch Variation der Herstellungsbedingungen lassen sich Entmischungsprozeß und chemische Reaktionen und somit die Struktur und die optischen Eigenschaften der Kunststoffschicht gezielt beeinflussen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von zwei Ausführungsbeispielen in Verbindung mit den Figuren 1 bis 3b näher erläutert.

30

Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung der Wellenleitungsverluste in den Schichten einer herkömmlichen organischen Leuchtdiode,

- 35 Fig. 2a eine schematische Darstellung der Streuung von Photonen durch Brechungsindexinhomogenitäten in einer organischen Schicht,



Fig. 2b eine schematische Darstellung der Wellenleitung in einer organischen Schicht ohne Streuzentren,

Fig. 3a eine mikroskopische Aufnahme einer organischen Schicht gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel,

Fig. 3b eine mikroskopische Aufnahme einer organischen Schicht gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel.

Die Erläuterungen zu den Figuren 1 - 2b befinden sich bereits im allgemeinen Teil der Beschreibung.

**Ausführungsbeispiel 1 (Fig. 3a):**

Hierbei handelt es sich um die Polymermaterialien Poly(Para-Phenylen-Vinyl)-Derivat (PPV) und Poly(N-vinylkarbazol) (PVK), die gemischt und in Lösung als Schicht auf einem Substrat aufgeschleudert wurden.

Die Mischung der gelösten Kunststoffe bestand zu einem Drittel aus PPV, zu zwei Dritteln aus PVK. Nach dem Aufschleudern trat eine Entmischung der beiden Materialien ein, bei der sich große Strukturen aus PVK mit kleineren Satelliten in einer PPV-Matrix ausgebildet haben. Die in Fig. 3a) gezeigte mikroskopische Aufnahme der Oberfläche der entstehenden organischen Schicht zeigt dies. In einer Matrix aus PPV sind PVK-Gebiete mit einer breiten Größenverteilungskurve als Streuzentren eingelagert.

**Ausführungsbeispiel 2 (Fig. 3b):**

Wie bei Ausführungsbeispiel 1 handelt es sich um PPV und PVK, die gemischt und in Lösung als Schicht aufgeschleudert wurden.

Die Mischung besteht in diesem Beispiel zu 50 % aus PPV und zu 50 % aus PVK. Die in Fig. 3b) dargestellte mikroskopische Aufnahme der hierbei erzeugten organischen Schicht zeigt, daß wiederum kugelförmige PVK-Gebiete als Streuzentren in eine PPV-Matrix eingelagert sind, in diesem Fall jedoch mit einer sehr

viel schmalere Größenverteilungskurve als beim oben erläuterten ersten Ausführungsbeispiel.

5 In den beiden mikroskopischen Aufnahmen bestehen die hellen Bereiche aus PVK und die dunklen Bereiche aus PVV.

10 Die Ausführungsbeispiele belegen, wie sich mit Variation der Mischungsverhältnisse der beiden Kunststoffe eine andere Größe und eine andere Größenverteilung der Streuzentren erzielen lassen. Dies bietet vorteilhafterweise die Möglichkeit, die optischen Eigenschaften der organischen Schicht gezielt einzustellen.

15 Die vorliegende Erfindung beschränkt sich selbstverständlich nicht auf die in den beiden Ausführungsbeispielen genannten Polymermaterialien, sondern ist für alle seitens ihrer elektrischen Eigenschaften für organische LEDs geeigneten Materialien anwendbar.

20 Weiterhin ist beispielsweise mit einem einzigen Kunststoffmaterial ein ähnlicher Effekt wie eine Entmischung zu erzielen, wenn sich innerhalb einer amorphen Matrix kristalline Bereiche bilden.

## Patentansprüche

1. Organische Leuchtdiode (OLED) mit zumindest einer organischen Schicht, die Brechungsindexinhomogenitäten aufweist,  
5 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß  
ein und dieselbe organische Schicht mindestens einen ersten Teilbereich und mindestens einen zweiten Teilbereich aufweist, die aus organischem Material bestehen und unterschiedliche Brechungsindices aufweisen, und die Teilbereiche eine Schicht mit  
10 einer kompositartigen Struktur ausbilden.
2. OLED nach Anspruch 1,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß  
die verschiedenen Teilbereiche durch Entmischung des aufge-  
15 brachten Schichtmaterials gebildet sind.
3. OLED nach einem der Ansprüche 1 oder 2,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß  
die organische Schicht Ladungsträger-Transportmaterial und/oder  
20 Emittermaterial aufweist.
4. OLED nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß  
die organische Schicht elektrisch inaktives Material aufweist.
5. OLED nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß  
die Schicht zumindest zwei Polymere mit unterschiedlichen Brechungsindices aufweist.  
30
6. OLED nach Anspruch 1,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß  
die verschiedenen Teilbereiche in einer Schicht aus einem einzigen Typ eines Kunststoffmaterials mittels lokaler Variation  
35 einer chemischen und/oder physikalischen Eigenschaft erzeugt sind.

7. OLED nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
innerhalb eines amorphen Schichtmatrixmaterials kristalline Be-  
reiche bestehen.

5

8. OLED nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
die lokal variierende Eigenschaft zumindest eine der Eigen-  
schaften Vernetzungsgrad, Verzweigungsgrad, Dichte und Co-Poly-  
merisation ist.

10

9. Verfahren zur Herstellung einer organischen Leuchtdiode  
(OLED) mit zumindest einer organischen Schicht, die Brechungs-  
indexinhomogenitäten aufweist,

15

dadurch gekennzeichnet, daß  
das Material der organischen Schicht auf einen Träger aufge-  
bracht wird, derart, daß sich während oder nach dem Beschich-  
tungsschritt in der Schicht mindestens ein erster Teilbereich  
und mindestens ein zweiter Teilbereich ausbilden, die unter-  
schiedliche Brechungsindices aufweisen, und die Teilbereiche  
eine Schicht mit einer kompositartigen Struktur ausbilden.

20

10. Verfahren nach Anspruch 9,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
die Teilbereiche durch einen Entmischungsprozeß in der sich  
formenden Polymerschicht aus einer Mischung löslicher oder dis-  
pergierbarer Polymere oder Monomere gebildet werden, bei dem  
zumindest zwei Phasen entstehen.

30

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
für die organische Schicht Ladungsträger-Transportmaterial  
und/oder Emittermaterial verwendet wird.

35

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet, daß

für die organische Schicht elektrisch inaktives Material verwendet wird.

13. Verfahren nach Anspruch 10 oder nach einem der auf Anspruch  
5 10 zurückbezogenen Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß  
die Entmischung der Polymere durch das Entfernen eines Lösungsmittels bzw. eines Dispersionsmittels herbeigeführt wird.
- 10 14. Verfahren nach Anspruch 10 oder nach einem der auf Anspruch  
10 zurückbezogenen Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß  
die Entmischung der Polymere durch eine Entmischung von zumindest zwei Lösungsmitteln hervorgerufen wird, in denen die zu-  
15 mindest zwei Polymere gelöst sind.
15. Verfahren nach Anspruch 10 oder nach einem der auf Anspruch  
10 zurückbezogenen Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß  
20 die Entmischung der Polymere durch eine Entmischung von zumindest zwei Dispersionsmitteln hervorgerufen wird, in denen die  
zumindest zwei Polymere dispergiert sind.
16. Verfahren nach Anspruch 10 oder nach einem der auf Anspruch  
10 zurückbezogenen Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß  
die zumindest zwei verschiedenen Polymere in der organischen  
Schicht erst während des Beschichtungsverfahrens oder danach  
durch Polymerisation gebildet werden.

## Zusammenfassung

Organische Leuchtdiode (OLED) und Verfahren zu ihrer Herstellung

5

Eine organische Schicht (1) wird derart auf einen transparenten Träger (2) aufgebracht, daß in der Schicht verschiedene Teilbereiche mit unterschiedlichen Brechungsindices ausgebildet werden. Wegen der Umlenkung an den Phasengrenzen innerhalb der Schicht bleiben weniger Photonen durch Wellenleitverluste in der Schicht gefangen als bei homogenen Schichten.

10

Fig. 2a

Fig. 1

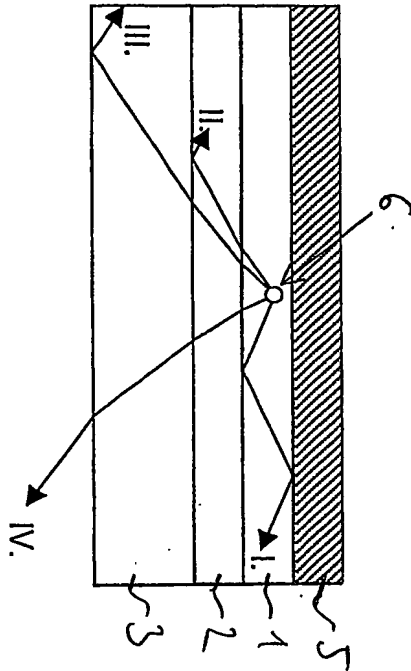


Fig. 2 a)

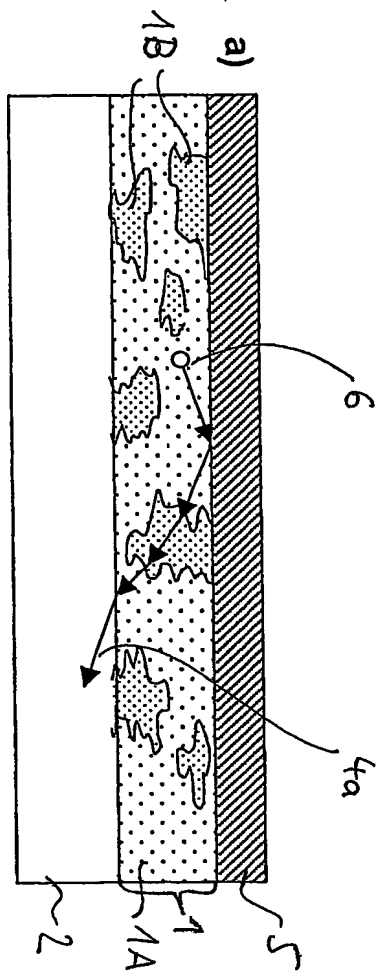


Fig. 2 b)

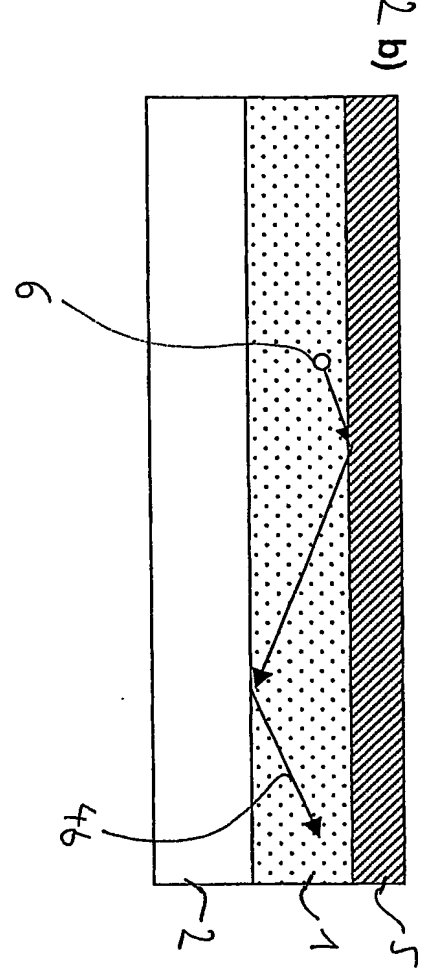




Fig. 3a) 33% PPV, 67% PVK

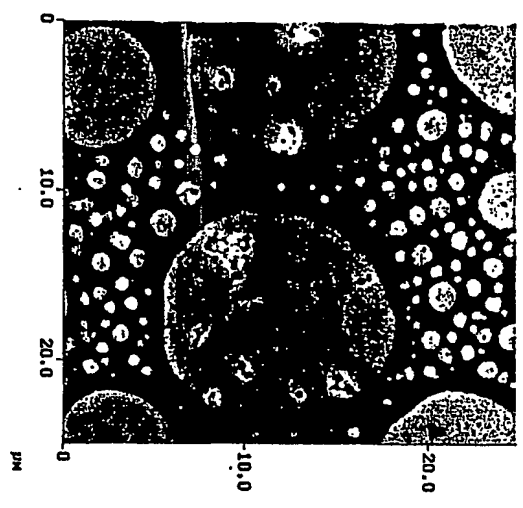


Fig. 3b) 50% PPV, 50% PVK

